

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷
C08L 25/08

(11) 공개번호 특2001-0055739

(43) 공개일자 2001년07월04일

(21) 출원번호 10-1999-0057030
(22) 출원일자 1999년12월13일

(71) 출원인 제일모직주식회사
안복현
경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자 장복남
서울특별시강남구수서동신동아아파트703동803호
안성희
서울특별시강동구길1동405-10
양재호
경기도군포시산본동1146솔거아파트721-2303
홍상현
경기도안양시만안구안양6동518-52
장영길
서울특별시동작구사당3동160-3

(74) 대리인 최덕규

심사청구 : 있음

(54) 열가소성 난연성 수지 조성물

요약

본 발명의 열가소성 난연성 수지 조성물은 (A) (a_1) 고무부분을 제외하고 아크릴로니트릴 함량이 18~50중량인 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지 20~100중량 및 (a_2) 아크릴로니트릴 함량이 18~50중량인 스티렌 함유 공중합체 수지 0~80중량로 이루어지는 고무변성 스티렌계 수지 40~95중량부; (B) 폴리페닐렌에테르 수지 5~60중량부; (C) 상기 (A)+(B) 100중량부에 대하여 아크릴로니트릴 함량이 5~18중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지 2~30중량부; (D) 상기 (A)+(B) 100중량부에 대하여 폴리스티렌 수지 또는 고무강화 폴리스티렌 수지 5~50중량부; 및 (E) 상기 (A)+(B) 100중량부에 대하여 방향족 인산 에스테르 화합물 5~30중량부로 이루어진다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명의 분야

본 발명은 열가소성 난연성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 고무변성 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르 수지 및 스티렌계 공중합체 수지의 블렌드에 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지를 첨가하고 난연제로서 방향족 인산 에스테르 화합물을 적용하여 열안정성과 유동성이 향상된 열가소성 난연성 수지 조성물을 제공한다.

발명의 배경

고무변성 스티렌계 수지는 가공성이 양호하고 물성, 특히 충격강도가 매우 우수하며 외관이 양호하기 때문에 전기제품, 사무기기 등의 여러 가지 용도로 많이 적용되어 왔다. 그러나 고무변성 스티렌계 수지는 연소성이 있기 때문에 개인용 컴퓨터 또는 팩스 등과 같이 열을 발산하는 제품에 적용되는 경우에는 난연성이 보장되어야 한다.

가장 많이 적용되고 있는 공지된 난연화 방법은 고무변성 스티렌계 수지에 할로젠계 화합물과 안티몬계 화합물을 함께 적용하여 난연 물성을 부여하는 것이다. 할로젠계 화합물로는 폴리브로모디페닐에테르, 테트라브로모비스페놀 A, 브롬치환된 에폭시 화합물, 및 염소화 폴리에틸렌 등이 주로 이용되고 있다. 안티몬계 화합물로는 삼산화 안티몬과 오산화 안티몬이 주로 사용된다.

할로젠과 안티몬 화합물을 함께 적용하여 난연성을 부여하는 방법은 난연성 확보가 용이하고 물성저하도 거의 발생하지 않는 장점이 있지만, 가공시 발생되는 할로젠화 수소 가스로 인해 금형에 손상을 줄 수가 있을 뿐만 아니라 연소시에 이와 같은 가스의 발생이 인체에 치명적인 영향을 미칠 가능성이 높다. 특히 할로젠계 난연제의 주를 이루는 폴리브로모디페닐에테르는 연소시에 다이옥신이나 퓨란과 같은 매우 유독한 가스를 발생할 가능성이 높기 때문에 할로젠계 화합물을 적용하지 않는 난연화 방법에 관심이 모아지고 있다.

할로젠을 함유하지 않는 난연제로서 인 또는 질소와 같은 화합물을 첨가하여 수지 조성물에 난연성을 부여하는 방법이 연구되고 있으나 인화합물 단독으로는 고무변성 스티렌계 수지의 내열성을 저하시키고 난연성이 부족하다는 단점이 있으므로 그 적용이 제한되고 있다.

일반적으로 고무변성 스티렌 수지, 특히 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS) 수지는 연소시 거의 모든 부분이 분해 및 기화되어 차르(char) 잔량이 거의 없기 때문에 고체상에서의 난연 효과를 기대하기 어렵다(Journal of Applied Polymer Science, 1998, vol 68, p 1067). 따라서 차르형성제를 추가로 첨가하여 차르가 원활히 생성될 수 있도록 하여야 높은 난연도를 얻을 수 있다. 차르형성제는 연소시 고무 분자의 표면에 3차원적인 탄소사슬 결합을 이룸으로써 효과적으로 차르를 형성하여 외부로부터 산소의 진입을 차단하고 내부로부터는 연료(fuel)의 방출을 막는 역할을 한다.

일본특허공개 평7-48491호는 고무질 중합체와 방향족 비닐계 단량체의 열가소성 공중합체 수지에 인산 에스테르를 난연제로 적용하고 차르형성제로서 노볼락 형태의 페놀수지를 첨가한 열가소성 난연 수지를 개시하고 있다. 그러나 페놀수지는 고무변성 스티렌계 수지(ABS 수지)의 내열성을 저하시키는 문제점이 있으며 원하는 난연도를 얻기 위해서는 상대적으로 많은 양의 인산 에스테르와 노볼락 페놀수지를 첨가하여야 하는데 이로 인하여 내열도가 더욱 저하되는 단점이 있다.

이에 본 발명자들은 이미 기존의 난연성 열가소성 수지의 문제점들을 해결하고자 페놀수지가 함유되지 않고, 고무변성 스티렌계 수지와 폴리페닐렌에테르 수지로 이루어진 기초수지에 상용성을 부여하기 위한 수단으로 아크릴로니트릴의 함량이 5~18중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지를 상용화제로 사용하고 난연제로서 방향족 인산 에스테르 화합물을 사용하여, 수지 조성물의 기계적 물성 저하를 방지하고 난연성이 우수한 열가소성 수지 조성물을 개발하여, 특허출원 제99-28442호, 제99-28443호 및 제99-28444호(모두 1999. 7. 14 출원)로 출원한 바 있다.

그러나 본 발명자들은 고무변성 스티렌계 수지, 폴리페닐렌에테르 수지 및 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지의 블렌드에 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지를 첨가하여 보다 우수한 기계적 물성, 열안정성 및 유동성을 갖는 열가소성 난연성 조성물을 개발하기에 이르렀다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 기계적 물성, 열안정성, 및 난연성이 우수한 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 수지의 가공이나 연소시에 환경오염을 야기시키는 할로젠 화합물이 함유되지 않은 열가소성 난연성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 아크릴로니트릴 함량을 조절한 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지를 일종의 상용화제로 사용함으로써, 페놀수지를 사용하지 않으며, 고무변성 스티렌계 수지와 폴리페닐렌에테르 수지에 상용성을 부여할 수 있는 열가소성 난연성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지를 첨가하여 열안정성과 난연성이 우수하고 유동성이 향상된 열가소성 난연성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 이하 본 발명의 내용을 하기에 상세히 설명한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 수지 조성물은 고무변성 스티렌계 수지(A), 폴리페닐렌에테르계 수지(B), 상기 기초수지 (A)+(B) 100중량부에 대하여 아크릴로니트릴의 함량이 5~18중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(C), 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌(D) 및 방향족 인산 에스테르 화합물(E)로 이루어진다.

고무변성 스티렌계 수지(A)는 40~95중량부, 폴리페닐렌에테르 수지(B)는 5~60중량부, 아크릴로니트릴 함량이 5~18중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(C)는 상기 (A)+(B) 100중량부에 대하여 2~30중량부, 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지(D)는 상기 (A)+(B) 100중량부에 대하여 5~50중량부, 그리고 방향족 인산 에스테르 화합물(D)은 상기 (A)+(B) 100중량부에 대하여 5~30중량부의 범위내에서 첨가된다. 상기 고무변성 스티렌계 수지(A)는 고무성분을 제외하고 아크릴로니트릴 함량이 18~50중량인 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지(a_1) 20~100중량과 아크릴로니트릴 함량이 18~50중량인 스티렌 함유 공중합체 수지(a_2) 0~80중량로 구성된다.

본 발명에서는 고무변성 스티렌계 수지(A)와 폴리페닐렌에테르 수지(B)가 기초수지를 구성하고, 아크릴로니트릴 함량이 5~18중량인 SAN공중합체(C)가 상기 수지(A) 및 (B)의 상용화제로 사용되며, 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌(D)가 열안정성과 유동성을 향상시키기 위하여 첨가되고, 그리고 방향족 인산 에스테르 화합물(E)이 난연제로 첨가된다.

이하 본 발명의 수지 조성물의 각 성분들에 대하여 구체적으로 살펴본다.

(A) 고무변성 스티렌계 수지(ABS 수지)

고무변성 스티렌계 수지는 방향족 비닐계 중합체로부터 이루어진 매트릭스(연속상)중에 고무상 중합체가 입자 형태로 분산되어 존재하는 중합체를 말하는 것으로서 고무상 중합체의 존재하에 방향족 비닐계 단량체 및 이것과 공중합 가능한 비닐계 단량체를 첨가하고 중합하여 제조된다.

이와 같은 고무변성 스티렌계 수지는 유화중합, 현탁중합 또는 피상중합과 같은 공지된 중합방법에 의하여 제조가 가능하며, 통상 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지와 스티렌 함유 공중합체 수지를 혼합 압출하여 생산한다. 피상중합의 경우는 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지와 스티렌 함유 공중합체 수지를 별도로 제조하지 않고 1단계 반응공정만으로 고무변성 스티렌계 수지를 제조하나 어느 경우에도 최종 고무변성 스티렌계 수지 성분 중에서 고무함량은 5~30 중량부인 것이 적합하다.

이와 같은 수지의 예로서는 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 수지(ABS), 아크릴로니트릴-아크릴고무-스티렌 공중합체 수지(AAS), 아크릴로니트릴-에틸렌프로필렌고무-스티렌 공중합체(AES) 수지 등이 있다.

위 수지는 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지 단독 또는 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지와 스티렌 함유 공중합체 수지를 함께 적용할 수 있으며 각각의 상용성을 고려하여 배합하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 20~100중량의 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지(a_1)와 0~80중량의 스티렌 함유 공중합체 수지(a_2)를 혼합하여 사용한다.

(a_1) 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지

스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지의 제조에 사용되는 고무의 예로는 폴리부타디엔, 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔) 등의 디엔계 고무; 상기 디엔계 고무에 수소첨가한 포화 고무; 이소프렌 고무, 클로로프렌 고무, 및 폴리아크릴산부틸 등의 아크릴계 고무; 및 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 삼원 공중합체(EPDM) 등을 열거할 수 있지만, 디엔계 고무가 바람직하며, 더욱 바람직하기로는 부타디엔계 고무가 적합하다.

상기 그래프트 중합가능한 단량체 혼합물중 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌 등이 사용될 수 있으며, 이중 스티렌이 가장 바람직하며 여기에 상기의 방향족 비닐계 단량체에 공중합 가능한 단량체를 1종 이상 도입하여 적용한다. 도입 가능한 단량체로는 아크릴로니트릴과 같은 시안화 비닐계 화합물 및 메타크릴로니트릴과 같은 불포화 니트릴계 화합물이 바람직하다.

상기와 같은 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지 중 고무는 10~60중량부의 양으로 함유되며, 상기 고무를 제외한 단량체의 성분중 스티렌과 같은 방향족 비닐계 단량체의 양은 50~82중량부이고, 시안화 비닐계 또는 불포화 니트릴계 단량체의 양은 18~50중량부인 것이 바람직하다.

또한 가공성, 내열성 등과 같은 특성을 부여하기 위해 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등의 단량체를 부가하여 그래프트 중합할 수도 있다. 첨가되는 양은 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지에 대해 0~40중량부 범위이다.

상기 스티렌 함유 그래프트 공중합체의 제조시에 충격강도 및 외관을 고려하여 고무입자의 평균 크기는 0.1~4 μ m의 범위가 적합하다.

(a_2) 스티렌 함유 공중합체 수지

스티렌 함유 공중합체 수지는 상기의 조성으로 제조된 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지의 성분 중 고무를 제외한 단량체 비율과 상용성에 따라 제조되며 그 성분은 다음과 같다. 스티렌 함유 공중합체 수지는 방향족 비닐계 단량체와 이와 공중합 가능한 단량체를 하나 이상 도입하여 공중합시킨 수지이다.

공중합되는 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌 등이 사용될 수 있으며 이중 스티렌이 가

장 바람직하고 공중합체 수지 전체의 성분중 방향족 비닐계 단량체의 중량비는 50~82중량부에 해당한다. 여기에 상기의 방향족 비닐계 단량체에 공중합 가능한 단량체를 1종 이상 도입하여 적용한다. 도입가능한 단량체로는 아크릴로니트릴과 메타크릴로니트릴과 같은 시안화 비닐계 화합물이 바람직하며 공중합체 전체의 성분 중 18~50중량부가 도입된다. 또한 여기에 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, N-치환말레이미드 등의 단량체 0~40중량부를 부가하여 공중합할 수도 있다.

본 발명에서의 고무변성 스티렌계 수지(A)는 고무성분을 제외하고 아크릴로니트릴 함량이 18~50중량부인 스티렌 함유 그라프트 공중합체 수지(a_1) 20~100중량과 아크릴로니트릴 함량이 18~50중량인 스티렌 함유 공중합체 수지(a_2) 0~80중량으로 구성된다. 고무변성 스티렌계 수지(A)는 하기 설명되는 폴리페닐렌에테르 수지(B)와 함께 기초수지를 이루며, 기초수지 중에서 고무변성 스티렌계 수지(A)는 40~95중량부를 구성하고, 폴리페닐렌에테르 수지(B)는 5~60중량부를 구성한다.

(B) 폴리페닐렌에테르 수지

고무변성 스티렌계 수지만으로는 난연성이 부족하고 강성과 내열성이 저하되기 때문에 폴리페닐렌에테르 수지를 첨가하여 기초수지로 사용한다. 이러한 화합물로서는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-에틸-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-메틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2-에틸-6-프로필-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디페닐-1,4-페닐렌)에테르, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체, 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,5-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체가 있다. 바람직하기로는 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르와 폴리(2,3,6-트리메틸-1,4-페닐렌)에테르의 공중합체 및 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 사용되며, 이 중에서 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르가 가장 바람직하다.

폴리페닐렌에테르의 중합도는 특별히 제한되지는 않지만 수지 조성물의 열안정성이나 작업성을 고려하여 25℃의 클로로포름 용매에서 측정된 고유점도가 0.1~0.8인 것이 바람직하다.

(C) 아크릴로니트릴의 함량이 5~18중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지

상기 수지는 기초수지로 사용되는 고무변성 스티렌계 수지(A)와 폴리페닐렌에테르 수지(B)의 상용성을 개선하기 위하여 첨가시키는 고분자이다. 본 발명에서 사용되는 (C)의 성분은 성분(A)에 명시된 고무성분이 선택적으로 60중량부까지 적용될 수 있으며 고무부분을 제외하고 스티렌의 함량은 82~95중량부이며 아크릴로니트릴의 함량은 5~18중량부이다. 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체의 중합방법은 유화, 현탁, 피상중합 등을 적용하여 제조될 수 있으며 적합한 중량평균 분자량의 범위는 50,000 내지 200,000이다. 상기 스티렌-아크릴로니트릴에 추가로 공중합 가능한 단량체로는 메타크릴레이트, 무수말레인산, 페닐말레이미드 등이 있으며 또한 내열성의 향상을 위해 스티렌은 α -메틸스티렌 등으로 대체가 가능하다. 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 또는 그라프트 공중합체 수지는 고무변성 스티렌계 수지(A)와 폴리페닐렌에테르 수지와와의 블렌드의 상용성을 개선하기 위해 첨가되는 것으로써, 그 첨가량은 (A)와 (B)의 합 100중량부에 대하여 2~30중량부의 범위에서 적용될 수 있다. 상기 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체(C)가 첨가되지 않은 수지 조성물은 고무변성 스티렌계 수지(A)와 폴리페닐렌에테르 수지(B)의 블렌드의 상용성을 개선할 수 없고, 따라서 기계적 강도가 급격히 저하되어 실제 제품에 적용할 수 없다.

(D) 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지

폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지는 통상의 피상중합, 현탁중합, 유화중합 또는 이들의 중합방법을 사용하여 제조될 수 있다. 상기 수지는 부타디엔형 고무류, 이소프렌형 고무류, 부타디엔과 스티렌의 공중합체류 또는 알킬아크

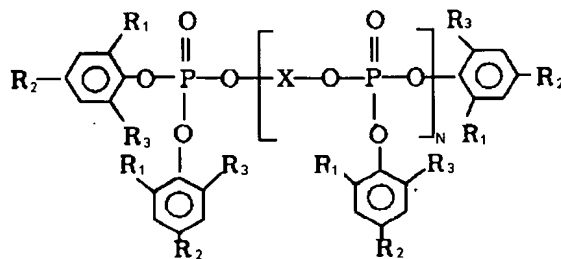
릴레이트 고무류 등에서 선택된 고무 0~20중량부에 대하여, 스티렌, 핵치환스티렌, α -알킬스티렌 중에서 선택된 1종 이상의 단량체 80~100중량부를 투입하고, 큐멘하이드로 퍼옥사이드 등의 존재하에서 또는 개시제 없이 열중합하여 제조될 수 있다. 상기 수지는 고무함량이 없는 폴리스티렌 수지와 고무강화 폴리스티렌 수지를 각각 단독 또는 서로 혼합하여 사용할 수 있다.

폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지(D)는 기초수지 (A)+(B) 100중량부에 대하여 5~50중량부를 구성한다.

(E) 방향족 인산 에스테르 화합물

본 발명에서는 하기 구조식(1)으로 표시되는 방향족 인산 에스테르 화합물이 사용된다:

구조식1



상기 구조식(1)에서 R_1 , R_2 및 R_3 는 서로 독립적으로 수소 또는 $C_{1\sim4}$ 의 알킬기이고, X는 $C_{6\sim20}$ 의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 $C_{6\sim20}$ 의 아릴기로써 레조시놀, 디페놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유도된 것이고, N은 0~4의 값을 가진다. 상기 구조식 1에 해당하는 화합물로는 N값이 0인 경우에는 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리자이레닐포스페이트, 트리(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4,6-트리메틸페닐)포스페이트, 트리(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 트리(2,6-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 있으며, N값이 1인 경우에는 레조시놀비스(디페닐)포스페이트, 레조시놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 레조시놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트, 히드로퀴놀비스(2,6-디메틸페닐)포스페이트, 히드로퀴놀비스(2,4-디터셔리부틸페닐)포스페이트 등이 대표적인 예이다. 이들은 단독으로 사용될 수 있으며 이들의 혼합물도 사용 가능하다.

방향족 인산 에스테르 화합물(E)는 기초수지 (A)+(B) 100중량부에 대하여 5~30중량부를 구성한다.

본 발명의 수지조성물은 필요에 따라 적하방지제, 충격보강제, 가스제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제 등이 첨가될 수 있으며, 유기 또는 무기 안료, 염료 및 탈크, 실리카, 마이카, 유리섬유, 황산염과 같은 무기 충전제 등도 첨가될 수 있다. 이들은 본 발명의 기초수지 100중량부에 대하여 0~50중량부의 양으로 사용된다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

하기의 실시예 및 비교실시예의 수지 조성물에 사용된 (A) 고무변성 스티렌계 수지, (B) 폴리페닐렌에테르 수지, (C) 아크릴로니트릴 함량이 5~18중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, (D) 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지, 및 (E) 방향족 인산 에스테르 화합물의 제조 및 사양은 다음과 같다.

(A) 고무변성 스티렌계 수지(ABS 수지)

하기에서 제조된 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지(a_1) 40중량부와 스티렌 함유 공중합체 수지(a_2) 60중량부를 혼합하여 제조하였다.

(a_1) 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지(g-ABS 수지)

50중량부(고형분 기준)의 부타디엔 고무 라텍스에 스티렌 36중량부, 아크릴로니트릴 14중량부 및 탈이온수 150중량부를 첨가하고, 전체 고형분에 대하여 올레인산칼륨 1.0중량부, 큐멘하이드로퍼옥사이드 0.4중량부, 머캅탄계 연쇄이동제 0.2중량부, 포도당 0.4중량부, 황산철 수화물 0.01중량부, 및 피로포스페이트나트륨염 0.3중량부를 투입하고 5시간 동안 75℃를 유지하고 반응을 완료하여 그래프트 ABS 라텍스를 제조하고, 수지의 고형분에 대해 0.4중량부의 황산을 투입하고 응고시켜 스티렌 함유 그래프트 공중합체 수지(g-ABS 수지) 분말을 제조하였다.

(a_2) 스티렌 함유 공중합체 수지(AN 함량 25중량)

75중량부의 스티렌 및 25중량부의 아크릴로니트릴에 탈이온수 120중량부, 아조비스이소부티로니트릴 0.15중량부, 트리칼슘포스페이트 0.4중량부 및 머캅탄계 연쇄이동제 0.2중량부를 투입하고, 90분 동안 실온에서 80℃까지 승온시킨 후 180분 동안 80℃로 유지하여 아크릴로니트릴 함량이 25중량인 공중합체 수지(SAN)를 제조하였다. 이를 수세, 탈수 및 건조하여 SAN 분말을 제조하였다. 합성된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지의 중량평균분자량은 180,000이었다.

(B) 폴리페닐렌에테르 수지(PPE 수지)

클로로포름 용액에서 고유점도는 0.42인 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌)에테르를 사용하였다.

(C) 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지(AN 함량 13중량)

87중량부의 스티렌 및 13중량부의 아크릴로니트릴에 탈이온수 120중량부, 아조비스이소부티로니트릴 0.1중량부, 1,1'-디(터셔리부틸퍼옥시)-3,3',5-트리메틸시클로헥산 0.2중량부, 트리칼슘포스페이트 0.4중량부 및 머캅탄계 연쇄이동제 0.2중량부를 투입하고, 90분 동안 실온에서 80℃까지 승온시킨 후 이 온도에서 150분 동안 유지하고 다시 95℃까지 승온하고 120분 동안 유지시켜 아크릴로니트릴 함량이 13중량인 공중합체 수지(SAN)를 제조하였다. 이를 수세, 탈수 및 건조하여 SAN 분말을 제조하였다. 합성된 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지의 중량평균분자량은 120,000이었다.

(D) 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지

(d_1) 폴리스티렌 수지(GPPS)

제일모직(주)의 폴리스티렌 수지(GPPS)를 사용하였으며, 상품명은 HF-2680이다.

(d_2) 고무강화 폴리스티렌 수지(HIPS)

제일모직(주)의 고무강화 폴리스티렌 수지(HIPS)를 사용하였으며, 상품명은 HG-1760S이다.

(E) 방향족 인산 에스테르 화합물

용점이 48℃인 트리페닐포스페이트를 사용하였다.

상기 각 성분들을 하기 표 1에 기재된 조성으로 실시예 1~3 및 비교실시예의 수지 조성물을 제조하였다.

실시예 1~4 및 비교실시예의 수지 조성물을 상기 표 1에 기재된 함량으로 투입하여 통상의 2축 압출기에서 200~280℃의 온도 범위에서 압출하여 펠렛으로 제조하였다.

제조된 펠렛은 80℃에서 3시간 건조 후 6 Oz 사출기에서 성형온도 220~280℃, 금형온도 40~80℃의 조건으로 사출하여 물성 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 UL 94 VB 난연 규정에 따라 난연성을 측정하고, ASTM D-256에 따라 아이조드 충격강도(1/8" 노치, 단위 kgfcm/cm)로 평가되었다. ASTM D-1525에 따라 1kg의 하중에서의 비켓연화온도를 측정하였고, ASTM D-1238에 의하여 220℃ 및 10kg에서 용융흐름지수(g/10min)를 측정하였다.

[표 1]

| 구 분 | | | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 비교실시예 |
|-----|------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| 성분 | (A) | (a ₁) | 38 | 38 | 38 | 38 |
| | | (a ₂) | 24 | 24 | 24 | 44 |
| | (B) | | 38 | 38 | 38 | 38 |
| | (C) | | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | D | (d ₁) | 20 | - | 10 | - |
| | | (d ₂) | - | 20 | 10 | - |
| | (E) | | 17 | 17 | 17 | 17 |
| 물성 | Izod 충격강도(1/8") | | 28 | 30 | 29 | 22 |
| | 비켓연화온도 | | 96 | 95 | 96 | 89 |
| | 용융흐름지수 | | 35 | 32 | 34 | 22 |
| | 난연도(1/10") | | V-1 | V-1 | V-1 | V-1 |

상기 표 1에서 나타낸 바와 같이 본 발명의 실시예 1은 폴리스티렌 수지(GPPS)를 적용하였으며, 실시예 2는 고무강화 폴리스티렌 수지(HIPS)를 적용하였고, 실시예 3에는 상기 폴리스티렌 및 고무강화 폴리스티렌 수지를 함께 적용하였다. 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지를 적용한 실시예 1~3에서는 상기 수지들을 첨가하지 않은 비교실시예에 비하여 유동성과 내열성이 현저하게 개선된 결과를 보였으며, 충격강도 및 난연도에 있어서도 우수한 결과를 나타내었다. 특히 고무강화 폴리스티렌 수지(HIPS)가 적용된 실시예 1의 경우는 충격강도가 양호하였으며, 폴리스티렌 수지(GPPS)를 적용한 실시예 2의 경우도 유동성이 더욱 향상되었다. 폴리스티렌 수지(GPPS) 및 고무강화 폴리스티렌 수지(HIPS)를 함께 적용한 실시예 3에서도 충격강도, 내열도 및 유동성이 향상된 결과를 나타내었다. 그러나 표 1에서 나타낸 바와 같이 폴리스티렌 수지 또는 고무강화 폴리스티렌 수지를 첨가하지 않은 비교실시예의 경우에는 유동성 및 내열도, 충격강도가 현저히 낮음을 확인할 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 열가소성 수지 조성물은 고무변성 스티렌계 수지 및 폴리페닐렌에테르 수지에 아크릴로니트릴의 함량이 5~18중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지가 첨가되어 상용성이 개선되었으며, 여기에 폴리스티렌 또는 고무강화 폴리스티렌 수지가 첨가되고 난연제로 방향족 인산 에스테르 화합물이 적용됨으로써 기계적 강도 뿐 아니라, 난연성, 열안정성 및 내열성이 우수한 발명의 효과를 갖는다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(A) (a_1) 고무부분을 제외하고 아크릴로니트릴 함량이 18~50중량인 스티렌함유 그래프트 공중합체 수지 20~100중량 및 (a_2) 아크릴로니트릴 함량이 18~50중량인 스티렌 함유 공중합체 수지 0~80중량로 이루어지는 고무변성 스티렌계 수지 40~95중량부;

(B) 폴리페닐렌에테르 수지 5~60중량부;

(C) 상기 (A)+(B) 100중량부에 대하여 아크릴로니트릴 함량이 5~18중량인 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 수지 2~30중량부;

(D) 상기 (A)+(B) 100중량부에 대하여 폴리스티렌 수지 또는 고무강화 폴리스티렌 수지 5~50중량부; 및

(E) 상기 (A)+(B) 100중량부에 대하여 방향족 인산 에스테르 화합물 5~30중량부;

로 구성되는 것을 특징으로 하는 열가소성 난연성 수지 조성물.

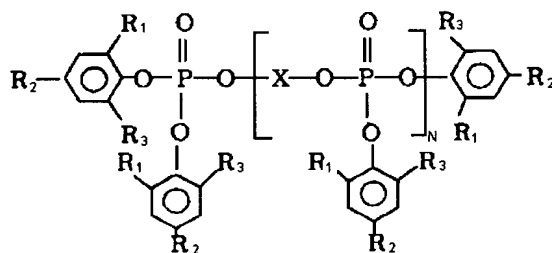
청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 폴리페닐렌에테르 수지(B)는 폴리(2,6-디메틸, 1,4-페닐렌)에테르인 것을 특징으로 하는 열가소성 난연성 수지 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 방향족 인산 에스테르 화합물(E)은 하기 구조식(1)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 난연성 수지조성물:

구조식1



상기 구조식(1)에서 R_1 , R_2 및 R_3 은 서로 독립적으로 수소 또는 $C_{1\sim4}$ 의 알킬기이고; X는 $C_{6\sim20}$ 의 아릴기 또는 알킬기가 치환된 $C_{6\sim20}$ 의 아릴기로 레조시놀, 디페놀, 히드로퀴놀, 비스페놀-A, 비스페놀-S 등의 디알콜로부터 유래된 것이고; 그리고 N은 0~4의 값임.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 방향족 인산 에스테르 화합물(E)은 상기 N 값이 서로 다른 최소한 두 종 이상의 방향족 인산 에스테르 화합물인 것을 특징으로 하는 열가소성 난연성 수지 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 가소제, 열안정제, 산화방지제, 광안정제, 상용화제, 안료, 염료 및/또는 무기물 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 열가소성 난연성 수지 조성물.

청구항 6.

제1항 내지 제5항의 어느 한 항의 수지 조성물로 가공된 성형물.